

# OPŠTE SIRARSTVO

---

I dio

# Šta je sir?

Sir je svježi ili zreli proizvod dobijen gružanjem mlijeka uz izdvajanje surutke (tečnost nastala tokom obrade gruša - sporedni proizvod)

Proizvodnja sira obuhvata **glavne postupke**:

- gružanje (sirenje) mlijeka,
- sitnjenje gruša i
- oblikovanje sirnog zrna,

Oni se primjenjuju u proizvodnji svih tipova sira.

Slijede **specifični postupci** koji se primjenjuju pri daljoj obradi gruša u proizvodnji određene vrste sira.

Tako se dobija svježi ili oblikovani, ali nezreli sir koji se podvrgava zrenju da bi nastao zreli sir željenih osobina.



- Koriste se i različite recepture te postupci u proizvodnji određene vrste sira, zavisno od stečenih iskustava i mogućnosti proizvođača, raspoloživoj opremi, sirovini i sl.
- Kvalitet sira zavisi od postupka, mlijeka, mikrobne kulture itd. Randman zavisi prvenstveno od proteina i masti, te od postupaka i gubitaka sa surutkom.
- Osnova je koagulacija proteina tj. sirenje ili grušanje mlijeka, te oblikovanje sirnog gruša u sirno zrno uz izdvajanje nastale surutke i eventualno soljenje sira, nakon čega se dobiva svježi ili nezreli sir.

## Osnovna razlika u sirenju mlijeka je način koagulacije:

1. **djelovanjem kiseline**, nastaje kiseljenjem mlijeka pod uticajem mezofilne (ili termofilne) kulture bakterija mliječne kiseline ili uz pomoć dodatka kiseline do pH 4,6
2. **proteolitički enzimi**, životinjskog, biljnog ili mikrobnog porijekla, uz pomoć Ca iona, nastaje slatki gruš
3. **djelovanjem toplote** pri optimalnoj temperaturi od 90 do 95°C, 10-20 min., pa nastaje slatki gruš, u proizvodnji surutkinog sira ili zagrijavanje uz dodatak kiseline.

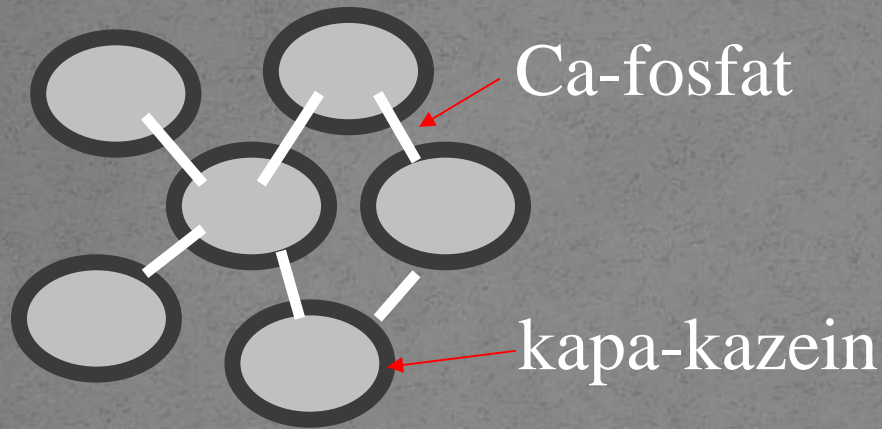


- Nakon sirenja mlijeka, dobijeni koagulum ili gruša se učvršćuje izlučivanjem surutke djelovanjem kiseline (**kiselinska sinereza**) ili djelovanjem toplote (**toplinska sinereza**) da bi bio sposoban za dalju obradu u svrhu dobivanja sirnog zrna.
- **Pojam sinereza** znači otpuštanje surutke iz čestica gruša (proteinske gel-mreže) i nije jednostavan fizikalni proces. Zapravo, ona obuhvaća preuređenje proteinske mreže u nastalom grušu kidanjem vlakana i oblikovanjem čvršće kompaktnije strukture (stezanje) uz otpuštanje surutke.
- Veća kiselost (kiselinska sinereza) i viša temperatura (toplinska sinereza) doprinose stezanju proteinske mreže i spontanom otpuštanju surutke. Rezanjem i miješanjem sprečava se nakupljanje čestica gruša, a tlačenjem gruša postiže se mehaničko odvajanje surutke i sušenje gruša do željene količine vode u siru.

# PROTEINI

KAZEINI

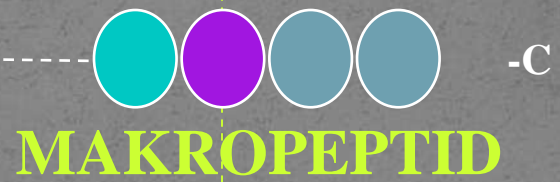
SERUM PROTEINI



HIMOZIN



105 PHE 106 MET

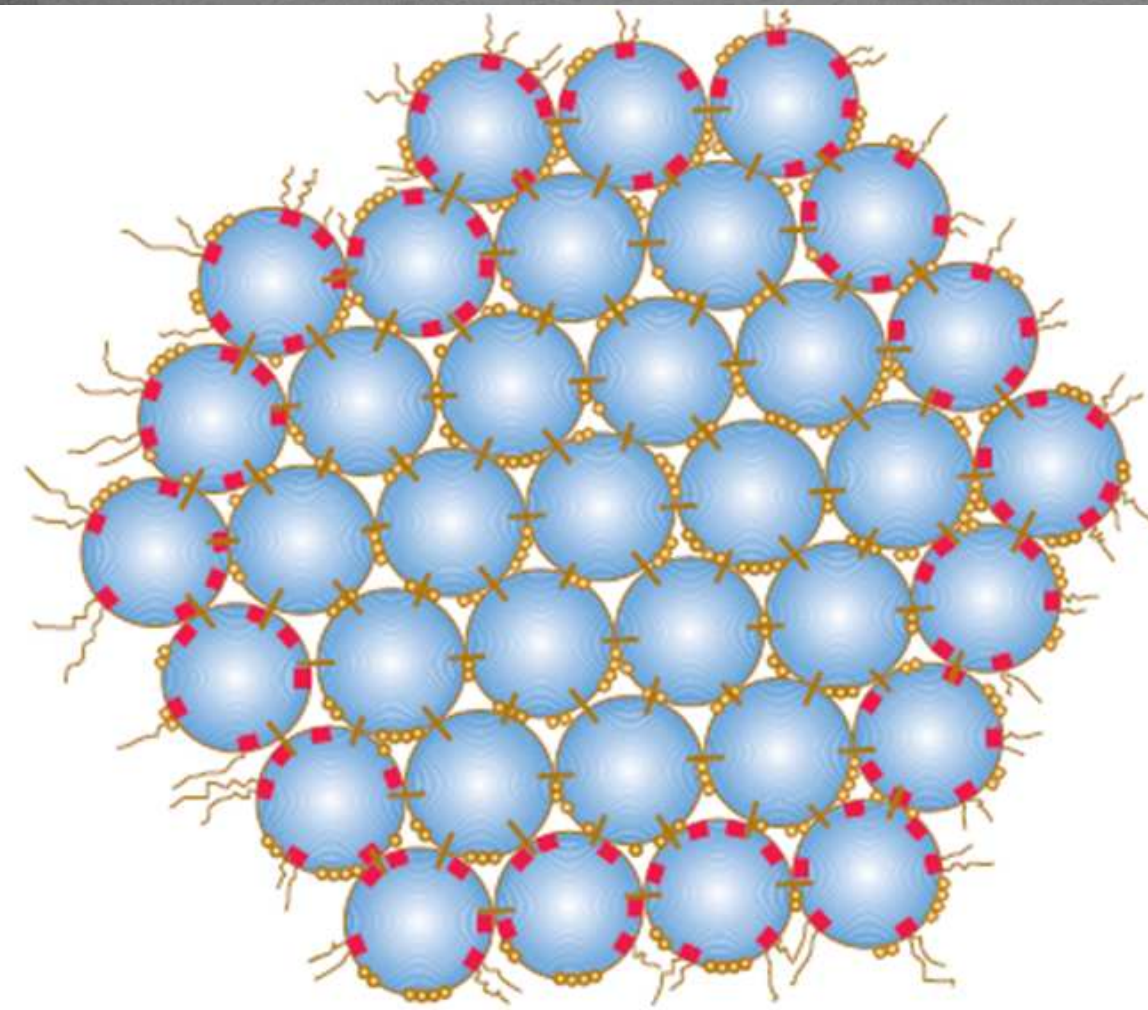
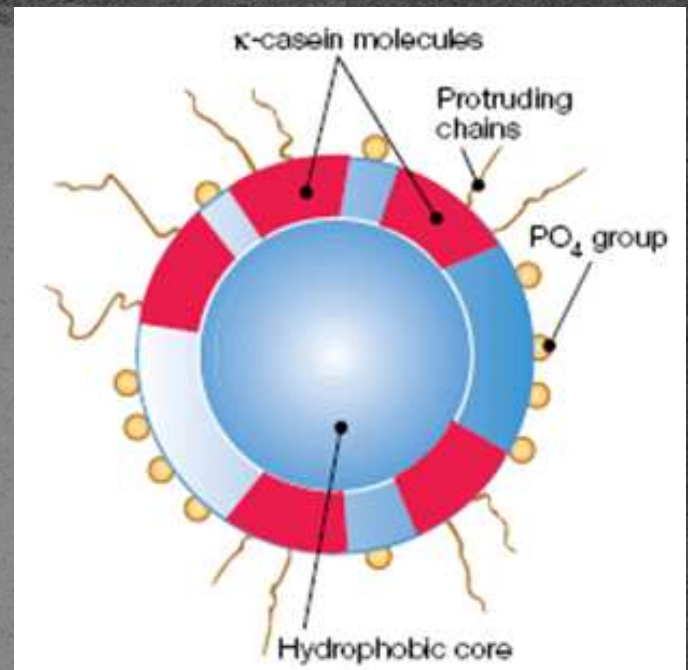







SIR

SURUTKA



# Micelle kazeina



-  Submicelle
-  Protruding chain
-  Calcium phosphate
-   $\kappa$ -casein
-  Hydrophobic interactions (PO<sub>4</sub> groups)

# Obrada kiselog gruša

- Obrada kiselog gruša, dobivenog kiselinskim sirenjem mlijeka, kao u proizvodnji tradicionalnog svježeg sira, vrlo je jednostavna i kraće traje.
- Zbog toga se kiseli gruš može klasično ocijediti od surutke djelovanjem vlastite mase kroz sirnu maramu (samoprešanjem) uz eventualno prethodno krupno rezanje, te stiskanje krpe, ovisno želi li se proizvesti svježiji sir sa više ili manje vode.
- Tako dobiveni svježiji sir može se odmah konzumirati, a može se dodati so i pavlaka prema želji potrošača.
- Svježiji sir se obično proizvodi od obranog mlijeka.



# Obrada slatkog sirišnog gruša

- Obrada slatkog sirišnog gruša dobivenog sirenjem mlijeka djelovanjem enzima (sirila), kao i u proizvodnji većine sireva dugotrajnija je zbog primjene dodatnih postupaka i potrebe odvajanja veće količine surutke.
- Obrada se sastoji od
  - rezanja gruša uz djelimično odvajanje surutke,
  - dogrijavanje gruša,
  - miješanje,
  - isušivanje zrna, uz izvlačenje surutke i
  - taloženje zrna.
- Nakon toga, pristupa se
  - prethodnom oblikovanju,
  - kalupljenju i pritiskanju sirnog tijesta,
  - soljenju,
  - sušenju, te zrenju sira, što ovisi o vrsti koja se proizvodi.

- Nakon završene obrade gruša i oblikovanja sirne mase nastaje nezreli sir bez posebnih svojstava (gumasta masa), osim oblika i slanoće.
- Takav sir ide na zrenje, što se radi u posebnim prostorijama, zrionama, gdje se osiguravaju posebni uslovi temperature, vlage i prozračnosti za odvijanje kompleksnih biohemijskih procesa tokom zrenja.
- Prilagođavanjem sastava sirne mase tokom obrade gruša (količine vode, masti, soli i pH-vrijednosti), te upotrebom starter kulture usmjeravaju se i kontrolišu dalje promjene tokom zrenja sira u zrioni.



- Zrenje sira odvija se djelovanjem enzima u siru koji potiču
  - od mlijeka,
  - starter kultura
  - zaostalih ili dodanih enzimatskih aditiva
- Enzimi utiču na
  - biohemijske,
  - hemijske i
  - fizičko-hemijske promjene sastojaka sirne mase.
- Te složene promjene sastojaka sirene mase i nastali proizvodi razgradnje, uz brojne hemijske interakcije tokom zrenja, utiču na osnovne karakteristike sira:
  - okus,
  - miris,
  - aromu,
  - konzistenciju i
  - teksturu tijesta.
- Tokom zrenja, sireve treba pažljivo kontrolisati i njegovati zavisno od vrste sira, kako bi se razvile karakteristike vezane za poseban tip sira i to:
  - kora,
  - plijesni (unutar sira ili na njegovoj površini),
  - površinski maz (maža) sira,
  - stvaranje sirnih rupica,
  - karakteristična boja i
  - konzistencija sira.

- Potrebno trajanje zrenja zavisi od tipa i vrste sira
- Zrenje može da traje od 3 sedmice do 2 godine.
- Dužina zrenja sira zavisi od postizanja željenog intenziteta okusa, mirisa i teksture sira.
- Za tvrde sireve koristi se duže zrenje
- Trajnost sira karakteristika je vrste sira
- Trajnost sira zavisi od
  - količine vode
  - količine masti
  - uslova čuvanja (skladištenja).
- Sirevi se mogu konzumirati sve dok se ne pojave neke loše senzorske osobine
  - neugodan miris - koji je prvi znak kvara sira
  - Neugodan ukus – siguran pokazatelj kvarenja sira



# Podjela i glavne vrste sira

- Različiti načini proizvodnje sira, razvijeni u pojedinim zemljama i u pojedinim područjima tih zemalja, različite klimatske zone i pasmina mliječne stoke, utiču na postojanje raznih vrsta sira.
- Relativno male promjene u postupcima tokom procesa proizvodnje rezultiraju razlikama u proizvedenim sirevima.
- Prema navodima Scott-a u svijetu ima oko 2.000 vrsta sira, a sada i puno više.
- Prema nekim podacima proizvodi se oko 400 (1977) do 1.000 (1981) vrsta sira, a
- Prema Robinson-u (1990) zapravo postoji samo 18 sasvim različitih vrsta sira, sve ostalo su varijacije.

- Javljaju se i poteškoće oko naziva sireva istog tipa, koji se proizvode u različitim zemljama.
- Samo neki izvorni sirevi imaju zaštićeno ime,
  - Roquefort (ovčji sir koji potiče iz istoimene pokrajine u Francuskoj)
  - Parmezan - Parmigiano Reggiano (kravlji sir iz pokrajine oko Parme, Reggio Emilie, Modene, Montave i Bologne u Italiji).
- Kod nas često nazivi pojedinih sireva nisu jasno definisani.



# Klasifikacija sireva može biti na bazi različitih osobina npr.:

- prema vrsti proteina
  - Kazeinski
  - Albuminski
- prema vrsti mlijeka
  - Kravlji
  - Kozji
  - Ovčji
- prema načinu grušanja mlijeka:
  - Slatko grušanje
  - Kiselo grušanje
- prema količini vode u siru
- prema zrenju sira
- sirevi prema sličnom procesu proizvodnje

- Prema “Pravilniku o kvalitetu mlijeka, proizvoda od mlijeka, sirila i čistih kultura”, **po količini masti u SM** sirevi se dijele u slijedeće grupe:

- **ekstramasni** (najmanje 55% masti u SM)
- **punomasni** (najmanje 50% masti u SM)
- **masni** (najmanje 45% masti u SM)
- **tričetvrtmasni** (najmanje 35% masti u SM)
- **polumasni** (najmanje 25% masti u SM)
- **četvrtmasni** (najmanje 15% masti u SM)
- **posni** (ispod 15%)



- Isti pravilnik prema sadržaju vode, konzistenciji i načinu proizvodnje sireve dijeli u 5 grupa:
  - **tvrdi sirevi**
    - za ribanje, sadržaj vlage ispod 35%, zrenje najmanje 6 mjeseci
    - za rezanje, sadržaj vlage 35-40%, zrenje najmanje tri mjeseca
  - **polutvrđi sirevi** (sadržaj vlage 40-50%) – zrenje najmanje 40 dana
  - **meki sirevi** (sadržaj vlage preko 50%), zrenje najmanje 20 dana, stavljaju se u promet kao:
    - meki sir sa plemenitim plijesnima,
    - meki sir sa crvenom mažom,
    - bijeli sir (salamura)
  - **svježi sirevi**
  - **sirni namazi** (proizvodi dobiveni miješanjem sitnog sira sa dodacima: svježe ili suho povrće ili voće, začini, konzervisano povrće ili voće, suho meso, čokolada, kafa, šećer)

# Grušanje i sirenje mlijeka

- **Osnovni mehanizam** grušanja je vrlo sličan, bez obzira na vrstu proteina (kazein ili proteini surutke) ili način koagulacije (djelovanjem enzima, kiseline ili topline)
- **Mehanizam pojedinih faza** se razlikuje zavisno od
  - pojedinih vrsta proteina
  - načina grušanja,
  - sastava i svojstava sirovine (mlijeka ili surutke),
  - prethodne obrade sirovine,
  - vrste dodataka,
  - temperature,
  - **a naročito od količine i stanja proteina.**



# Grušanje mlijeka djelovanjem kiseline

- Koagulacija kazeina, djelovanjem kiseline, primjenjuje se u proizvodnji fermentiranih mliječnih napitaka i sireva, tipa svježeg mekog sira, djelovanjem kulture bakterija mliječne kiseline
- Mliječno-kisela fermentacija odvija se postepeno, zavisno od kulture i uslova proizvodnje i teče na slijedeći način:
  1. **Težnja prema destabilizaciji micela kazeina (dezagregacija)**, koja je rezultat djelovanja kiseline do određenog stepena i pri tome nastalih promjena
  2. **Težnja povezivanja micela kazeina (agregacija)**

## Težnja prema destabilizaciji micela kazeina (dezagregacija)

- Dešava se otapanje koloidnog Ca-fosfata, koji je pri temperaturi mlijeka od 20 do 30°C, nakon smanjenja pH vrijednosti na oko 5,2-5,3, potpuno rastvorljiv;
- Odvajanje pojedinih frakcija kazeina od micela se događa, naročito  $\beta$ -kazeina (što zavisi od pH i temperature mlijeka), uz povećanje udjela kazeina u serumu mlijeka;
- Povećana rastvorljivost i poroznost micela (zbog prethodnih pojava) događa se tokom pada pH mlijeka od početne 6,7 do 5,3-5,4.



# Težnja povezivanja micela kazeina (agregacija)

- Smanjenje negativnog naboja molekule kazeina i povećanje hidrofobnosti micela događa se stalno tokom zakiseljavanja tj. pada pH mlijeka od 6,7 do 4,6;
- Smanjenje topivosti micela pojavljuje se tek nakon smanjenja pH mlijeka, sve do 4,6;
- povećanje ionske aktivnosti u serumu, što je posljedica otapanja koloidnog Ca-fosfata (uz povećanje udjela  $\text{Ca}^{2+}$  i fosfatnih iona) utiče na stezanje matrice kazeinskih micela.

## Grušanje mlijeka djelovanjem kiseline

- Zbog navedenih promjena, smanjuju se sile odbijanja između micela kazeina, a povećavaju se sile kohezije.
- 
- Gruš će biti oblikovan tek kada raspršene čestice agregiranih micela budu toliko povezane da oblikuju kontinuiranu mrežu, kroz tekuću fazu mlijeka – te nastaje stabilan kazeinski sistem – koagulum ili gruš mlijeka.
- 
- Kvalitet nastalog gruša zavisi od mnogo faktora:
  - kvaliteta i prethodne obrade mlijeka,
  - vrste i količine dodataka,
  - naročito mikrobne kulture,
  - uslova prerade,
  - brzine zakiseljavanja i slično.



## Grušanje mlijeka djelovanjem kiseline

- U proizvodnji svježeg sira obično se pri fermentaciji mlijeka dodaje i mala količina sirila, što dovodi do oblikovanja čvršćeg gruša, uz povećani viskozitet i povećanje sinerezisa odn. izdvajanja surutke.
- U proizvodnji sira primjenjuje niska toplotna obrada mlijeka
- Toplotno denaturirani proteini surutke, povezani sa  $\kappa$ -kazeinom, utiču na rastresitu, bolje povezanu i homogenu strukturu trodimenzionalne mreže ali koja teže otpušta surutku što pogoduje proizvodnji fermentiranih napitaka ili svježeg mekšeg sira ali ne i proizvodnji ostalih sireva.
- 
- Veći udio kazeina utiče na oblikovanje čvršćeg, viskoznijeg gruša.
- Globule masti, dispergirane unutar proteinske mreže, popunjavaju gel i povećavaju njegovu čvrstoću, čime otežavaju naknadno ocjeđivanje surutke.

## Grušanje mlijeka djelovanjem enzima

- To je jedan od najstarijih postupaka u prehrambenoj tehnologiji
- Najčešće se koristi, sirilo, preparat himozina, izolovan iz četvrtog dijela želuca mladih sisara,
- Najčešće se koriste želudci teladi i janjadi od 10 do 30 dana (kada se hrane mlijekom).
- Razvojem sirarske industrije i zabranama klanja mladih životinja, već krajem pedesetih godina javlja se nedostatak sirila.
- Zbog toga se u početku koristio pepsin (goveđi, pileći, svinjski)
- Kasnije je došlo do nagle primjene enzimatskih preparata izoliranih iz plijesni i bakterija (enzimi izolovani iz plijesni *Endothia parasitica* i *Mucor miehei*)..



## Grušanje mlijeka djelovanjem enzima

- Novija istraživanja su omogućila proizvodnju rekombinantnog himozinskog preparata, postupkom genetičkog inženjerstva.
- Neki od njih su komercijalno prihvaćeni:
  - Maxiren,
  - Chimogen i
  - Chy-Max (pomoću proizvodnih mikroorganizama *Kluyveromyces marxianus* var. *lactis*, *Escherichia coli* K-12; *Aspergillus niger*).
- 
- Pokušalo se izolacijom enzima iz biljaka (papaja, ananas, fikus i ricinus) ali su suviše nespecifično proteolitički djelovali na proizvodnju sira i gorak okus.
- 
- **Himozinski preparat (ili **Renin**)** ekstrakt je probavnih enzima, koji se kod nas naziva **sirilo**, a sastoji se od himozina i pepsina.

## Grušanje mlijeka djelovanjem enzima

- Proces grušanja mlijeka djelovanjem enzima može se podijeliti u tri faze:
  - primarnu,
  - sekundarnu i
  - tercijarnu.
- Tokom **primarne faze** dolazi do destabilizacije kazeinske micelle zbog **hidrolize  $\kappa$ -kazeina**, djelovanjem **proteinaza**. Frakcija  $\kappa$ -kazeina nalazi se na površini micelle pa je na udaru enzima.
- U drugoj – **sekundarnoj fazi** dolazi do **agregacije** promijenjenih micela uz prisutnost kalcijevih iona.
- **Tercijarna je faza** ona koja obuhvata **otpuštanje surutke** i dalje nespecifične procese proteolize kazeina.
- Ove faze ne teku potpuno odvojeno jer sekundarna faza započinje prije potpune hidrolize  $\kappa$ -kazeina.

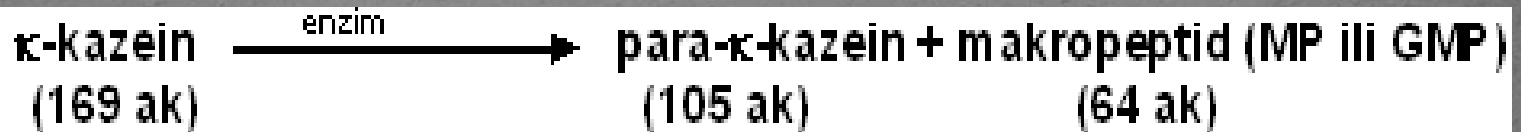


# Primarna enzimatska faza

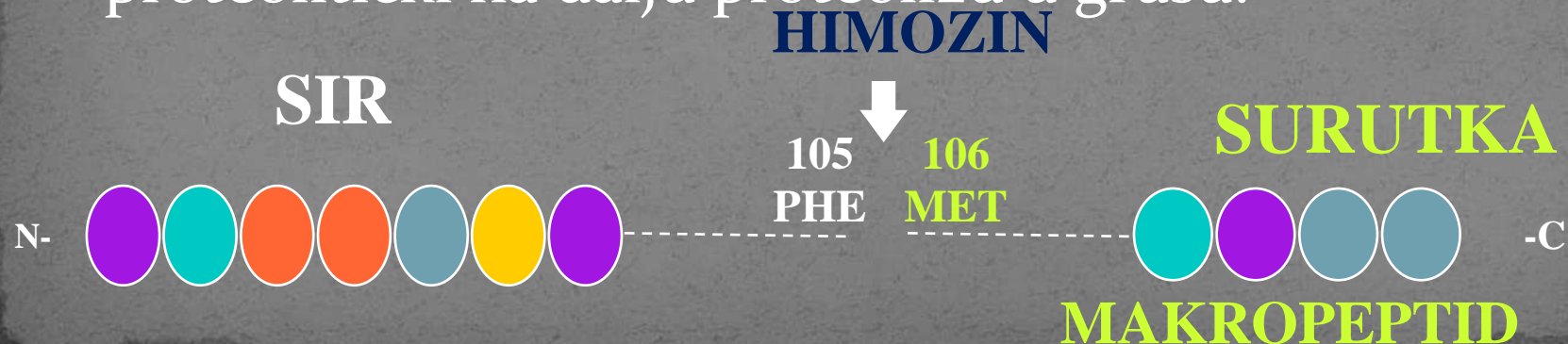
- Djelovanjem proteinaza dolazi do hidrolize peptidne veze između aminokiseline fenilalanina i metionina (Phe-Met) u molekuli  $\kappa$ -kazeina koje se nalaze na 105. i 106. mjestu u peptidnom lancu te molekule.
- Rezultat cijepanja peptidne veze Phe<sub>105</sub>-Met<sub>106</sub> je odvajanje peptidnog lanca iz molekule  $\kappa$ -kazeina između 106. i 169. aminokiselinskog ostatka, gubitak «kose»  $\kappa$ -kazeina.
- Zbog toga se snižava elektrostatički potencijal micide kazeina jer se snižava zeta potencijal  $\kappa$ -kazeina i poništava sferički stabilizirajući sloj micide.
- Odvojeni hidrofilni C-terminal dio molekule predstavlja ugljikohidratni ostatak  $\kappa$ -kazeina pa se naziva «glikomakropeptid» (GMP) ili kazeino-makropeptid (MP).

## Primarna enzimatska faza

- Nakon odvajanja hidrofilnog dijela  $\kappa$ -kazeina, hidrofobni N-terminal dio kazeina postaje osjetljiv na prisutnost dvovalentnih kationa, naročito kalcija pa je nazvan para-kazein ili tačnije para- $\kappa$ -kazein:



- Iako je dejstvo najjače na ovu vezu, himozin snažno djeluje i na ostale peptidne veze u molekuli kazeina.
- Od ukupne količine, oko 10% ostaje u grušu a 90% odlazi sa surutkom, pa tako ostatak djeluje proteolitički na dalju proteolizu u grušu.





# Sekundarna neenzimatska faza

- Odvajanjem GMP ili MP od micela, koji je bitan nosilac negativnog naelektrisanja smanjuje se elektrostatički potencijal kazeina, pa sama površina micela kazeina postaje hidrofobnija (para- $\kappa$ -kazein).
- Time se mijenja odnos aktivnih sila (spajanja) i sila odbijanja između micela.
- Proces agregacije ne započinje prije nego što se dostigne 60% vremena od trajanja grušanja (što odgovara 80%-tnoj hidrolizi ukupne količine  $\kappa$ -kazeina).
- 
- Odvajanjem 80-90% hidrofilnog dijela  $\kappa$ -kazeina («kose») (ogoljavanje micela) stvaraju se uslovi za početak agregacije micela ali u prisutnosti kritične količine  $\text{Ca}^{2+}$  iona i temperaturi od 20°C.
- Tada nastupa sekundarna, neenzimatska faza koagulacije hidroliziranog kazeina

# Tercijarna faza

- 
- Vrijeme grušanja, čvrstoća gela i stepen sinereze, zajedno s daljom proteolizom kazeina ubrajaju se u treću fazu grušanja mlijeka, a u znatnoj su mjeri posljedica prethodne primarne i sekundarne faze.



# Uslovi grušanja i kvalitet gruša

- 
- Na grušanje mlijeka utiče:
  - pH,
  - temperatura,
  - ionska koncentracija,
  - koncentracija dodanog enzima itd..
- Svi oni djeluju simultano
- Optimalan pH za djelovanje proteinaza je 5,0-5,5.
- Sniženje pH mlijeka utiče na skraćenje primarne i sekundarne faze što je posljedica hidrolize koloidnog Ca-fosfata i stvaranja nove količine Ca-iona.

## Uslovi grušanja i kvalitet gruša

- **Temperatura** mlijeka je takođe bitna. Optimalna temperatura za djelovanje himozina je 38-42°C.
- Za grušanje je važna **koncentracija iona**, prije svega Ca
- Stoga, veća kiselost (niži pH), viša temperatura i dodani CaCl<sub>2</sub> doprinose bržem oblikovanju gruša.
- Međutim u proizvodnji sira se preporučuju određeni uslovi koji će dovesti do nastajanja gruša povoljne strukture i čvrstoće za rezanje, pa se za sirenje mlijeka preporučuje temperatura od 30°C, uz **količinu sirila** koja će podsiriti mlijeko u roku od 30 do 60 minuta.
- **Viša temperatura** može uzrokovati mrvljenje gruša ili prečvrsti i gumasti gruš.
- **Previše sirila** uzrokuje gorčinu, a slično i CaCl<sub>2</sub>.
- Veća količina masti smanjuje sinerezu smanjujući oticanje surutke.



# Osnove proizvodnje sireva

- 
- Razlike u proizvodnji se uglavnom odnose na proizvodnju osnovnih tipova:
  - svježi sirevi;
  - zreli polutvrdi i tvrdi sirevi;
  - sirevi sa zrenjem uz plemenite plijesni (unutar ili na površini sira);
  - sirevi sa zrenjem uz bakterije na površini sira (maz sira ili maža)
  - sirevi sa zrenjem u salamuri.

# Faze u proizvodnji sireva

- Odabir i čuvanje mlijeka
- Standardizacija mlijeka
- Homogenizacija mlijeka
- Toplotna obrada mlijeka
- Baktofugacija mlijeka
- Mikrofiltracija mlijeka
- Dodaci mlijeka (CaCl<sub>2</sub>, sirilo, boje, starter kulture)
- Predzrenje mlijeka
- Zasiravanje – grušanje
- Obrada gruša
- Zrenje sireva
- Pakovanje i zaštita sireva
- Skladištenje sireva



# Odabir i čuvanje mlijeka

- Za proizvodnju sira može se upotrijebiti bilo koja vrsta mlijeka
- Najviše se proizvodi od kravljeg mlijeka; oko 80% od ukupne svjetske proizvodnje čine kravliji sirevi ali se koristi mlijeko drugih životinja (ovca, koza, bivolica, deva itd.).
  - Npr. sir rokfor koji se proizvodi u pokrajini Roquefort ima zaštićeno ime **Roquefort** samo ako je proizveden od ovčijeg mlijeka, a ako se proizvodi od kravljeg mlijeka ili u drugoj pokrajini mora se nazvati drugim imenom.
- Bez obzira na vrstu, mlijeko u proizvodnji sira mora biti dobijeno od zdrave životinje, svježije i nepromjenjenog sastava, jer mora imati dobru sposobnost zasiravanja.
- U proizvodnji sira bitan je sadržaj proteina i treba sačuvati njihova prirodna svojstva da bi se dobio bolji kvalitet i randman sira.
- Takođe, bitna je količina rastvorljivog kalcija u mlijeku.
- Mikrobiološki kvalitet mlijeka mora biti visok, jer se u sirarstvu ne primjenjuje visoka toplotna obrada mlijeka koja bi mu umanjila sposobnost zasiravanja

## Odabir i čuvanje mlijeka

- Ako se mlijeko ne može odmah preraditi u sir, **bitno mu je tokom čuvanja zadržati prirodna svojstva**, koja se mogu promijeniti dejstvom mikroorganizama naročito tokom dužeg čuvanja mlijeka čak i na nižim temperaturama.
- **Nakon dužeg skladištenja mlijeka pri niskim temperaturama oslabi sposobnost zasiravanja, jer dolazi do razgradnje micide kazeina.**
- **Naročito su štetne proteolitičke bakterije**, jer djeluju na kazein pa uzrokuju otežano zasiravanje, gorčinu, lošu teksturu sira i gubitke gruša sa surutkom, a time i niži randman i loš kvalitet sira.
- Veliku štetu pričinjavaju
  - sporogene ***Cl. tyrobutiricum*** (kasno nadimanje sira),
  - **koliformne bakterije** (rano nadimanje sira),
  - ***Pseudomonas spp.*** koje se lako prilagođavaju nižim temperaturama (psihrotrofne bakterije) i izazivaju proteolitičke i lipolitičke promjene na mlijeku.
- Zbog toga je hladno skladištenje mlijeka nepoželjno naročito ako traje duže od 2 dana, jer se tada mikroorganizmi prilagode nižim temperaturama.
- Mikroorganizmi mogu preći u sirni gruš, a i ako ih pasterizacija uništi ostaju njihovi enzimi.



## Odabir i čuvanje mlijeka

- Zbog svega navedenog, **ako se mlijeko za proizvodnju sira treba čuvati**, potrebno je prije toga primjeniti **postupak termizacije**, grijanjem pri 63-69°C/10-60 sekundi te dalje čuvati na 2-3°C.
- Međutim, ovaj postupak ne uništava bakterijske enzime i stoga ne može i smije biti zamjena za pasterizaciju.
- Naravno mlijeko **ne smije sadržavati** štetne materije (**antibiotike, pesticide, radioaktivne materije, teške metale** itd.) i mora biti bez **bakteriofaga**.

# Standardizacija mlijeka

- Proizvedeni sir se mora odlikovati standardnom količinom mastim, odnosno masti u SM,
- Sadržaj masti u suvoj materiji mora da stoji na deklaraciji.
- Zbog toga se sadržaj masti u sirarskom mlijeku prilagođava prema vrsti sira na nekoliko načina:
  - povišenjem sadržaja masti dodavanjem pavlake
  - separiranjem mlijeka u cilju smanjenja sadržaja masti u mlijeku
  - miješanjem punomasnog i obranog mlijeka (omjeri se usklađuju računski)



## Standardizacija masti u mlijeku za proizvodnju sireva različitog tipa i sadržaja masti u SM

<i>Sadržaj masti u SM sira</i>	<i>Tvrđi sirevi tipa ementaler</i>	<i>Polutvrđi sirevi tipa trapist</i>	<i>Meki sirevi</i>
10	0,55	0,50	0,45
15	0,75	0,70	0,65
20	1,00	0,95	0,83
25	1,40	1,30	1,10
30	1,80	1,70	1,50
35	2,20	2,10	1,90
40	2,60	2,50	2,30
45	3,15	3,05	2,85
50	3,70	3,60	3,40

## Standardizacija mlijeka

- U savremenom sirarstvu se nastoji standardizovati omjer količine kazeina i masti u mlijeku, da bi se osigurala tipična struktura i konzistencija i maksimalan randman
  - npr. za proizvodnju sireva u tipu *Cheddar* odnos **kazein : mast** treba biti **0,7**
- **Previsok sadržaj masti** u sirarskom mlijeku može otežati odvajanje surutke tokom obrade gruša
- **pre nizak sadržaj** neće dati željene karakteristike i konzistenciju sira, koji će biti žilaviji, sa neizraženim ukusom.
- Takođe, sir se može proizvoditi od ultrafiltriranog mlijeka koje ima povećani sadržaj proteina.



# Homogenizacija mlijeka

- U sirarstvu se gotovo nikako ne primjenjuje jer uzrokuje stvaranje mekšeg gruša uz smanjenu sposobnost kontrakcije i odvajanja surutke.
- Ona se može primijeniti samo u proizvodnji mekih sireva, uz niži pritisak nego obično, jer tada gruša zadržavajući vodu povećava randman.
- Može se homogenizirati pavlaka koja se dodaje u sir.
- Homogenizacija ima prednost kod proizvodnje svježeg i kremastog sira, te onih sa plemenitim plijesnima, kojima pogoduje zadržavanje veće količine vode i stvaranje glatkog gruša uz kremastu konzistenciju.

# Toplotna obrada mlijeka

- U sirarstvu se ne primjenjuje visoka toplotna obrada jer bi ona oštetila sposobnost zasiravanja, izdvajanje surutke i uticala na okus i miris.
- Kod tvrdih visokokvalitetnih sireva kao *Emmental*, *Parmesan*, *Grana* i sl. može se upotrijebiti sirovo mlijeko (kao npr. u Švajcarskoj) ali mlijeko mora biti pod strogom mikrobiološkom kontrolom i proizvedeno pod visoko-kvalitetnim higijenskim uslovima.
- Često se kod ovih sireva primjenjuje tzv. termizacija mlijeka, pri 63-69°C/10-60 sekundi.
- Ona nije zamjena za pasterizaciju.



## Toplotna obrada mlijeka

- Pasterizacija se obavezno primjenjuje za većinu industrijskih sireva.
- Koristi se niska toplotna obrada (63-65°C, 30 minuta), a u novije vrijeme HTST postupak (71-75°C, 15 sekundi) koji uništava neželjene mikroorganizme.
- Međutim, ona ne uklanja spore proteolitičkih mikroorganizama, pa se često mlijeko za proizvodnju sira obradi mehanički – **baktofugacijom ili mikrofiltracijom**
- Pri tome je početni mikrobiološki kvalitet mlijeka vrlo bitan.
- Samo za proizvodnju svježeg mekog sira mlijeko se može podvrgnuti višim temperaturama i duže vrijeme (85-95°C/5-10 minuta), jer je tu poželjna nježna konzistencija i povećava se randman.

# Baktofugacija mlijeka

- **Baktofugacija** (centrifugalna separacija bakterija) je proces **uklanjanja bakterija iz mlijeka, naročito spora**, modificiranom hermetičkom centrifugom – **baktofugom**.
- Mlijeko se oslobađa najvećeg dijela bakterija i spora, na drugoj strani mašine izlazi koncentrat (baktofugat) prepun bakterija i spora.
- **Količina baktofugata je oko 2-3%** od ukupne ulazne količine mlijeka.
- Koriste se iste radne temperature kao i kod separacije, **55-65**, uobičajeno **60-63°C**.
- **U baktofugatu je 80-90% bakterija.**
- On se može sterilisati i priključiti nakon toga mlijeku koje se prethodno pasterizuje.
- Postoji jednofazna i dvofazna baktofuga.



# Mikrofiltracija mlijeka

- Mikrofiltracija (MF) je proces uklanjanja bakterija pomoću membrana.
- Pošto mlijeko sadrži proteine i masti čija je veličina podjednaka ili veća od bakterija odabire se takva veličina pora koja će **minimalno zadržati proteine** (0,8-1,4 $\mu$ m), a osigurati zadržavanje mikroorganizama.
- **Mast se rješava drugačije** pa se mlijeko prvo separira, a zatim se obrano mlijeko mikrofiltrira pa mu se sadržaj masti podešava sa pavlakom, prethodno steriliziranom.
- Koncentrat bakterija koji čini oko 5% od ulazne količine mlijeka može se takođe sterilisati pri 120°C i pripojiti mlijeku, prethodno pasterizovanom uobičajenim režimom za sirarsko mlijeko (71-73°C/15 sekundi).
- **Ovako je moguće ukloniti iz mlijeka više od 99,5% ukupnih mikroorganizama**, a naročito spora (*B. cereus* i *Cl. tyrobutiricum*).
- Tako se izbjegava dodavanje nitrata u mlijeko, termizacija, a dobiva se trajniji sir.

# Dodaci mlijeku i njihova uloga

- U procesu proizvodnje sireva veoma važnu ulogu imaju različiti dodaci čija je i uloga vrlo različita:
  - *Kalcijev hlorid*
  - *Sirilo i drugi enzimatski preparati*
  - *Natrijev ili kalijev nitrat*
  - *Boje*
  - *Starter kulture*



- *Kalcijev hlorid*

- Dodaje se radi postizanja čvrstoće gruša, u količini od oko 0,02%.
- Osnovni cilj je postizanje dovoljne količine rastvorljivog (odn. ionskog) kalcija u mlijeku, koja je potrebna za grušanje i dobar randman.
- Prevelika količina može uzrokovati pojavu prečvrstoga gruša i gorčinu.
- Po našim propisima dozvoljena količina u proizvodnji sira je do 0,02%.

## *Sirilo i drugi enzimatski preparati*

- Sirilo je ekstrakt enzima izolovan iz želuca mladih sisara (HIMOZIN+ MALI UDIO PEPSINA)
- Pojavljuje se u tečnom (jačine 1:10.000 ili 15.000) i obliku praha ili tableta (1:100.000 ili 150.000).
- Optimalna temperatura za djelovanje sirila je oko 40 °C ali se u praksi primjenjuje temperatura od 30°C da gruša ne bi bio prečvrst.
- Postoji i sirilo sa dodatkom lipolitičkih enzima koje se može upotrijebiti u proizvodnji nekih sireva koji trebaju imati jače izražen okus i miris ili da se pri tome postigne aroma kao kod ovčijih ili kozijih sireva.
- Sve više se primjenjuju mikroba sirila (proteinaze plijesni ili bakterija) poznata na tržištu pod različitim imenima, zavisno od proizvođača.
- Ona imaju jače proteolitičko djelovanje od sirila životinjskog porijekla, pa ih se obično dodaje manja količina.
- Po “Pravilniku o kvalitetu mlijeka, proizvoda od mlijeka, sirila i čistih kultura” dozvoljena je upotreba enzima životinjskog porijekla (himozin, pepsin) i onih mikrobiološkog porijekla.



## Natrijev ili kalijev nitrat

- U nekim je zemljama u proizvodnji polutvrđih i tvrdih sireva (Holandija) dopušteno dodavanje inhibitornih soli u mlijeko –  $\text{NaNO}_3$  ili  $\text{KNO}_3$ ,
- **Ove soli mogu spriječiti rast koliformnih bakterija** ili bakterija vrste *Clostridium*, uzročnika kasnog nadimanja sireva tokom zrenja.
- Kod nas je dozvoljen i to u količini do 0,02% u odnosu na masu mlijeka za proizvodnju sira.
- Oni se obično koriste kod sireva sa višim pH (*Gouda*, *Emmental*, *Grana*), jer mala kiselost pogoduje njenoj aktivnosti.
- **U proizvodnji *Emmental* sira se oni ne dodaju** jer mogu narušiti propionsku fermentaciju, ali i mliječno-kiselu.
- U dopuštenim količinama, nitrati neće prouzrokovati neželjene pojave jer nastala količina nitrita biva razgrađena u zrenju.

# Boje

- Da bi se **poboljšala boja sireva** (*Cheddar, Emmental, Gouda, Edam*) u mlijeko za proizvodnju sira može se **dodati ekstrakt nekih boja**.
- U proizvodnji polutvrđih i tvrdih sireva koristi se ekstrakt  **$\beta$ -karotina, ekstrakt orleana, tj. anatto** – iz voća ***Bixa orleana*** ili ekstrakt šafrana, crvene paprike ili drugih dopuštenih boja.
- U proizvodnji sireva sa plavom plemenitom plijesni može se dodati **zeleni hlorofil**, zbog kontrasta plave boje plijesni.
- Osnovno je da se ove boje dobro rasporede u mlijeku, radi jednoličnosti boje.



# Starter kulture

- One u proizvodnji sira imaju višestruku ulogu, koja, ovisno o sastavu, može biti:
  - proizvodnja kiseline,
  - aromatskih materija,
  - gasa (CO<sub>2</sub>),
  - proteoliza,
  - lipoliza,
  - inhibicija nepoželjnih mikroorganizama.
- Aktivnost kulture zavisi od njenog sastava ali i od favorizirajućih uslova u procesu proizvodnje, toka zrenja itd.
- **U proizvodnji svih vrsta sira uvijek se primjenjuju starter kulture bakterija mliječne kiseline.**
- Zavisno od tipa sira koriste se **mezofilne** ili **termofilne** starter kulture bakterija mliječne kiseline, a kombinuju se i međusobno ili sa kulturama drugih vrsta bakterija (**bakterije propionske kiseline** ili sojevi ***B. linens***) te sa plemenitim plijesnima.

## Starter kulture

- Postoji nekoliko grupa starter kultura čija upotreba zavisi od vrste sira:
  - **bakterije mliječne kiseline**, odgovorne na prvom mjestu za proizvodnju mliječne kiseline, aroma-materija, a neke vrste proizvode i CO<sub>2</sub> (“sirna okca”),
  - **bakterije propionske kiseline**, odgovorne za stvaranje specifične arome i veće količine CO<sub>2</sub> (veće “sirna okca” kod *Emmental* sira),
  - **sojevi bakterije *Brevibacterium linens***, odgovorne za stvaranje karakteristične sluzavosti (“maža”) na površini sira, a utiču na boju i tipičnu aromu,
  - **plemenite plijesni**, odgovorne za rast plemenite plijesni na površini ili rast plavo-zelene plijesni unutar sira, a utiču na stvaranje intenzivnog okusa i mirisa tih sireva.



# Uloga starter kulture bakterija mliječne kiseline

- U odabiru najbolje starter kulture, koja će dati sir sa najboljim svojstvima, vrlo je važno poznavati svojstva bakterija mliječne kiseline u sastavu starter kulture, kao i tehnološkog procesa proizvodnje sira.
- 
- U proizvodnji većine sireva primjenjuju se mezofilne bakterije mliječne kiseline, dok se kod sireva sa višim temperaturama dogrijavanja koriste uglavnom termofilne bakterije mliječne kiseline (*Emmental, Grana, Parmesan*).
- 
- Najvažnija uloga bakterija mliječne kiseline je stvaranje mliječne kiseline u mlijeku,
- Za proizvodnju kiseline su više zaslužne homofermentativne bakterije mliječne kiseline (uglavnom *Lactobacillus* i *Lactococcus* spp.), a za aromu heterofermentativne (*Leuconostoc* i *L. lactis* ssp. *lactis* biovar. *diacetylactis*).

## *Uloga starter kulture bakterija mliječne kiseline*

- Fermentacija laktoze u mliječnu kiselinu dejstvom LAB (ili endogenom mikroflorom kod tradicionalnog sirarstva) je neophodna i primarna reakcija u proizvodnji svih vrsta sira.
- Stepen i brzina proizvodnje kiseline je karakteristična za svaku vrstu sira.
- Bez obzira na ovo, pH većine vrsta sireva koaguliranih sa sirilom dostiže ~5 u toku 5 do 12 sati, a kod svih vrsta za 24 sata.



## Uloga starter kulture bakterija mliječne kiseline

- Pri nižoj toplotnoj obradi zadržaće se više vode ili surutke u grušu, a time i više laktoze (Iako većina laktoze početno prisutne u mlijeku odlazi sa surutkom kao laktoza ili laktat).
- Zbog toga je veće stvaranje kiseline u mekšim sirevima, a sazrijevanje sirne mase puno brže.
- Obrnuto, pri višoj toplotnoj obradi gruša nastaje čvršći gruš (manje vode i laktoze) ali i više elastičan i gipki, a dalji procesi sazrijevanja su sporiji.
- Generalno, gruš sa nižim pH ima više mrvičavu strukturu (npr. *Cheshire*), dok viši pH daje elastičnu strukturu (*Emmental*).
- 
- Stepem i dinamika stvaranja kiseline, radom bakterija mliječne kiseline, utiče na okus, konzistenciju i teksturu sira.
- Bakterije mliječne kiseline koje previru citrat stvaraju aromatične materije i gas ( $\text{CO}_2$ ) u siru.

## Uloga starter kulture bakterija mliječne kiseline

Bakterije mliječne kiseline imaju inhibitorni uticaj preko:

- **proizvodnje organskih kiselina** (mliječna i sirćetna) - dokazano je da organske kiseline, pri istom pH, imaju veći inhibitorni efekat od neorganskih, pa **mliječna kiselina inhibira razvoj *Escherichia coli* pri pH 5,1 u istoj mjeri kao i HCl pri pH 4,5** (sirćetna kiselina je čak i efektivnija u ovom pogledu),
- **apsorpcije  $O_2$**  (snižavanje oksido-redukcionog potencijala, Rh),
- **proizvodnje  $H_2O_2$**  (i ostalih derivata kiseonika)
- **proizvodnje specifičnih inhibitora neželjenih bakterija** – bakteriocina (**nizin** – inhibira enterobakterije, stafilokoke, klostridije, listerije; **diplococcin, lactococcin, lactacin** itd.)



## *Uloga starter kulture bakterija mliječne kiseline*

- Pored **glikolitičke aktivnosti** (fermentacija laktoze uz nastajanje mliječne kiseline) važna je uloga starter i ne-starter bakterija mliječne kiseline u biohemijskim **procesima proteolize** koji se događaju tokom cijelog procesa proizvodnje sira, a najviše tokom zrenja.
- Proteoliza je najkompleksnija promjena i, kod većine sireva najvažniji od tri primarna procesa koji se dešavaju tokom zrenja sira.

# Uloga bakterija propionske kiseline

- One se koriste u **proizvodnji tvrdih sireva** sa visokim temperaturama dogrijavanja grušā i dodaju se u kombinaciji sa termofilnim bakterijama mliječne kiseline.
- Ove bakterije su odgovorne za razvoj karakterističnog **okusa i mirisa i razvoj “sirnih okaca”** pa se dodaju u mlijeko za proizvodnju švajcarskih tipova sireva (*Emmental, Gruyère*).
- Koristi se nekoliko vrsta bakterija propionske kiseline:
  - *Propionibacterium freudenreichii* ssp. *freudenreichii*
  - *Propionibacterium freudenreichii* ssp. *globosum*
  - *Propionibacterium freudenreichii* ssp. *shermanii*



## Uloga bakterija propionske kiseline

- Bakterije propionske kiseline su gram-pozitivni, kratki štapići koji rastu pretežno anaerobno ili samo uz malu koncentraciju kiseonika.
- Nakon djelovanja termofilnih bakterija mliječne kiseline, pod uticajem bakterija propionske fermentacije, nastavlja se transformacija nastalih **laktata u propionat, acetat i CO<sub>2</sub>** ali još uvijek u primarnoj fazi zrenja.
- 
- Proizvedene kiseline, **propionska i sirćetna, najviše doprinose stvaranju karakterističnog okusa i mirisa švajcarskih sireva, a stvaranje CO<sub>2</sub> doprinosi oblikovanju sirnih okaca.**
- Tokom prethodne mliječno-kisele fermentacije stvara se mala količina CO<sub>2</sub> (heterofermentativne bakterije mliječne kiseline) ali znatnije stvaranje CO<sub>2</sub> počinje tokom propionsko-kisele fermentacije (bakterije propionske kiseline) te nastaju veća sirna okca.

## Uloga bakterija propionske kiseline

- Oko 30 dana nakon proizvodnje *Emmental* sira, u njemu se javlja samo nekoliko sirnih okaca, ali nakon toga broj progresivno raste i maksimalni se broj očekuje nakon prosječno 50 dana.
- Tada se sir iz toplijeg prostora za zrenje prebacuje u hladnije uslove da bi se zaustavila aktivnost bakterija propionske kiseline i da bi tijesto sira istovremeno očvrsnulo.
- Postoje razlike u strukturi. *Emmental* ima mekše i duže tijesto, a
- *Gruyère* kraće tijesto čvršće konzistencije i zatvorenijeg presjeka, sa nešto jačim intenzitetom proteolize.



# Uloga *Brevibacterium linens*

- Bakterija *Brevibacterium linens* glavni je sastojak mikroflore kod sireva sa površinskim zrenjem gdje stvaraju karakterističnu “mažu” ili sluz na površini sira.
- Zavisno od tehnologije i promjena tokom zrenja uticaj maza na senzorna svojstva je različiti:
  - važan (*Tilsit, Gruyère*)
  - jako važan (*Trappist, Brick, plavi sirevi*)
  - neophodan (*Romadour, Saint Paulin*)

## Uloga *Brevibacterium linens*

- *Brevibacterium linens* je aerobna bakterija, odgovorna za intenzivnu proteolizu na površini sira te za stvaranje posebnog crveno-narandžastog maza, koji utiče na svijetlo-rumenu boju sira.
- Optimalno raste pri 21-30°C, a i pri 8 i 37°C.
- Podnosi veću koncentraciju soli (neki sojevi čak do 15%).
- Raste pri višem pH (6,0-9,0), a prestaje rasti pri pH 5,0.
- Ona ima snažno proteolitičko dejstvo.
- Sirevi s površinskim rastom bakterija proizvode se uz dodatak male količine inokuluma bakterija mliječne kiseline i vrlo malu količinu inokuluma *B. linens*.
- Inokulum može poslužiti i za premazivanje sireva u zrioni (inokulum u 5%-nom slanom rastvoru za bolju aromu).



# Uloga plemenitih plijesni

- Kulture plemenitih plijesni djeluju tek u sekundarnim biohemijskim procesima tokom zrenja sireva, tj.:
  - nakon porasta bijele plijesni na površini sireva (*Camembert, Brie*)
  - plavo-zelene unutar sira (*Roquefort, Gorgonzola, Danablu*) ili
  - nakon kombinovanog rasta (plavi Brie).
- Kulture plijesni se koriste u proizvodnji plemenitih sireva zajedno sa mezofilnom starter kulturom bakterija mliječne kiseline, a nekad i sa termofilnom kao kod *Gorgonzole* ili sireva *Camembert* i *Brie*.
- Plijesni su aerobne, optimalno rastu pri većoj vlažnosti, povećanoj kiselosti (pH oko 4-5) i pri temperaturi od oko 20°C
- Dobro rastu i pri nižoj temperaturi zrenja.
- Za razvoj plijesni neophodno je osigurati dotok vazduha na površini (bijele) ili unutar sira (plave).
- Plijesni imaju snažan proteolitički “alat”.

# Predzrenje mlijeka

- Znatnije biohemijske promjene nastupaju u mlijeku tokom faze predzrenja mlijeka.
- Jedna od osnovnih operacija u proizvodnji većine, ako ne i svih vrsta sireva je kiseljenje.
- Ono se dešava tokom faze proizvodnje tj. do 24 sata, a kod nekih vrsta tokom ranih faza zrenja.
- Tako rečeno, kiseljenje počinje prvo i nadmašuje ostale operacije.
- Prethodno zakiseljavanje mlijeka se preporučuje kod sireva kod kojih će naknadno zakiseljavanje u grušu biti spriječeno (inhibicija starter mikroorganizama), ili toplotnom obradom pri visokim temperaturama (*Mozarella*) ili pranjem gruša (*Gouda*) ili zbog velike koncentracije soli u grušu (*Feta*, a naročito *Domjati*).



## Predzrenje mlijeka

- Potrebna kiselost mlijeka se može postići
  - prirodnim zrenjem mlijeka,
  - dodatkom sredstava za zakiseljavanje,
  - dodatkom starter kultura.
- U nekim regionima, sve donedavno je endogena mikroflora mlijeka bila odgovorna za proizvodnju kiseline.
- Pošto je ova mikroflora bila mješovita, stepen proizvodnje kiseline je bio nepredvidiv, a rast nepoželjnih bakterija je vodio proizvodnji gasova i nepoželjnog mirisa i okusa.
- Danas je skoro univerzalna praksa dodavanje starter kulture odabranih bakterija – proizvođača kiseline u pasterizovano mlijeko da se postigne ujednačen i predvidiv stepen proizvodnje kiseline.
- Starter kultura se inokulira u mlijeko već tokom punjenja sirarskog kazana sa mlijekom nakon čega se bakterije prilagođavaju na novu podlogu što obično traje 30-60 minuta.

## Predzrenje mlijeka

- Različit sastav startera u pogledu vrsta i sojeva, kao i uslovi inkubacije (temperatura, vrijeme predzrenja i stepen inokulacije) utiču na nivo zakiseljavanja
- Starter kultura se dodaje prema receptu u količinama od 0,05 do 4 ili čak 5%.
- Osnovno je da se omogući LAB da se razvijaju u mlijeku i obezbijede dovoljne količine kiseline potrebne za dalje faze proizvodnje.
- Ovo vrijeme može biti sasvim produženo s obzirom da inokulacija veće količine startera skraćuje vrijeme zrenja na 5-20 minuta.



## Predzrenje mlijeka

- Mlijeku se dodaju starter kulture
  - **bakterija mliječne kiseline** (svi sirevi, mezofilne ili termofilne),
  - **bakterija propionske kiseline** (*Emmental, Gruyère*)
  - ***Brevibacterium linens*** (*Limburger, Brick, Tilsit, Gruyère, Apenzeller* – uglavnom premazivanje kulturom tokom zrenja).
- 
- Kod sireva sa plijesnima, kulture plijesni se mogu dodati u mlijeko prije zasiravanja ili se inokulirati u gruš tokom oblikovanja sira.
- Takođe se mogu tokom zrenja nanijeti na površinu prskanjem za rast bijele plijesni ili injektiranjem unutar sira za rast plave ili zelene plijesni ili uraditi oboje.
- Obavezno ide dodatak  $\text{CaCl}_2$ , naročito ako se zasiravanje vrši sirilom.